

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086755

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C08G 65/10

(21)Application number : 10-257851

(71)Applicant : JAPAN CHEMICAL INNOVATION
INSTITUTE

(22)Date of filing : 11.09.1998

(72)Inventor : ISHIDA TOYOHISA
ENDO TAKESHI

(54) CATALYST COMPOSITION FOR POLYMERIZING PROPYLENE OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of producing poly (propylene oxide) whose mol.wt. can be controlled and which has a relatively narrow mol.wt. distribution width and hydroxyl groups at both the molecular ends by mixing a crown ether compound with an alkali metal alkoxide, etc.

SOLUTION: This catalyst composition for polymerizing propylene oxide comprises (A) a crown ether compound, preferably 18-crown 5, benzo 18-crown 6, dibenzo 18-crown 6, etc., (B) an alkali metal alkoxide such as potassium t-butoxide or an alkali metal hydroxide such as potassium hydroxide, and (C) an organic Lewis acid, preferably methyl aluminum 2,6-di-t-butyl-4- methylphenoxide, methyl aluminum 2,2'-methylenebis(5-t-butyl-4- methylphenoxide), etc. The component A is preferably contained in an amount of 1 mole per mole of the component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86755

(P2000-86755A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 G 65/10

C 0 8 G 65/10

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-257851

(22) 出願日 平成10年9月11日 (1998.9.11)

(71) 出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構
東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(72) 発明者 石田 豊久

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 遠藤 剛

神奈川県横浜市西区宮ヶ谷54-13

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外7名)

Fターム (参考) 4J005 AA04 BB02 BB04

(54) 【発明の名称】 プロピレンオキシドの重合触媒組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリマーの分子量を制御でき、しかも比較的狭い分子量分布幅で末端に水酸基を有するポリ (プロピレンオキシド) を生成できるポリプロピレンの製造法が求められている。

【解決手段】 クラウンエーテル化合物、アルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物、及び有機ルイス酸からなるプロピレンオキシドの重合触媒組成物及びこの触媒を使用するポリプロピレンオキシドの製造方法を提供する。クラウンエーテルが、18-クラウン6、ベンゾ18-クラウン6、ジベンゾ18-クラウン6、ジシクロヘキサノ18-クラウン6が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クラウンエーテル化合物、アルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物、及び有機ルイス酸からなるプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

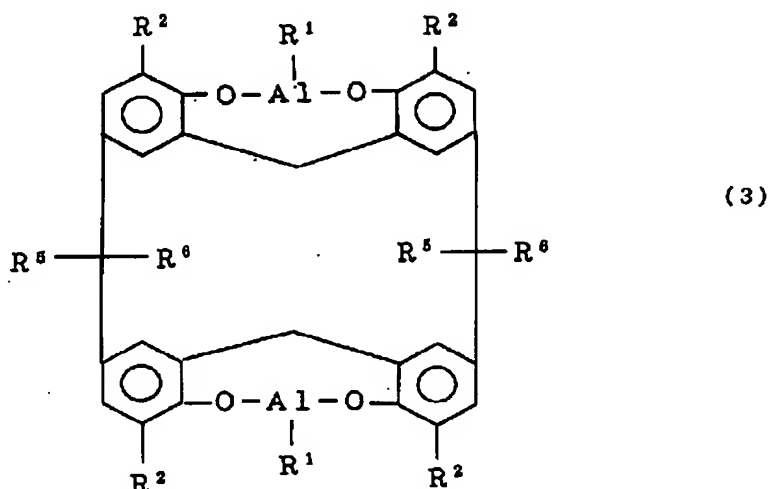
【請求項2】 クラウンエーテル化合物が、アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物1モルに対し、1モル以上使用される請求項1記載の触媒組成物。

【請求項3】 クラウンエーテルが、18-クラウン6、ベンゾ18-クラウン6、ジベンゾ18-クラウン

6、ジシクロヘキサノ18-クラウン6からなる群から選択される一種又は2種以上である請求項1又は2に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項4】 有機ルイス酸が、メチルアルミニウム2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド、メチルアルミニウム2,2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)及び次の式(3)、

【化1】



(ここで、R1、R5及びR6はメチル基、R2は*t*-ブチル基である) からなる群から選択される一種又は2種以上である請求項1～3のいずれか1項に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項5】 プロピレンオキシドを重合させポリ(プロピレンオキシド)を得るに際し、触媒組成物として、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の重合触媒組成物を用いることを特徴とするポリ(プロピレンオキシド)の製造方法。

【請求項6】 有機ルイス酸の使用量が、プロピレンオキシド1モルに対し、有機ルイス酸に含まれるアルミニウム又はホウ素等の有機金属原子を基準として好ましくは0.01～0.15モルである請求項5に記載のポリ(プロピレンオキシド)の製造方法。

【請求項7】 アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物の使用量1モルに対し、プロピレンオキシドを0モルを越え300モル以下の量で使用する請求項5又は6に記載のポリ(プロピレンオキシド)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレンオキシドの重合触媒組成物及びポリ(プロピレンオキシド)の製造方法に関する。さらに詳しくは、シャープな分子量分布を有するポリ(プロピレンオキシド)を製造するこ

とができる、プロピレンオキシドの重合触媒組成物及びポリ(プロピレンオキシド)の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレンオキシドはエチレンオキシドに比して重合しにくく、また、重合しても生成物ポリマーの分子量分布はブロードであることが多く、さらに、分子量も制御しにくい。そこで得られるポリマーの分子量を制御しながら、しかも狭い分子量分布のポリマーを得るべく、開始剤、触媒を中心に研究が進められている。

【0003】 これまでにルイス酸とホスホニウムハロゲン化物を用いる方法により、プロピレンオキシドを重合せしめ得た報告がある。しかし、この方法では、末端に水酸基を有するポリマーを得ることができず、樹脂原料等には適さないことがある。また、アルミニウムポルフィリンを用いる方法により、プロピレンオキシドを重合せしめ得た報告がある。しかし、この方法では、比較的高価で入手しにくいアルミニウムポルフィリンを大量に使用するため工業的とはいえない面があった。そこで、得られる生成物の分子量を制御しつつ、生成物の分子量分布幅が狭い、しかも、工業上実用的な製造方法の開発が待たれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリマーの分子量を制御でき、しかも比較的狭い分子量分布

幅で末端に水酸基を有するポリ（プロピレンオキシド）を生成できる重合触媒組成物と、その重合触媒組成物を利用した製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、プロピレンオキシドを重合させポリ（プロピレンオキシド）を得るに際し、特定の重合触媒組成物を用いると、極めて良好にプロピレンオキシドの重合がなされ、しかも、その分子量分布が非常にシャープで、得られるポリマーの分子量を制御できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち、本発明は、クラウンエーテル化合物、アルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物、及び有機ルイス酸からなるプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。又、本発明は、触媒系としてクラウンエーテル化合物、アルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物、及び有機ルイス酸からなる重合触媒組成物を使用して、プロピレンオキサイドを重合させるポリ（プロピレンオキシド）の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明では、プロピレンオキシドの重合に際し、クラウンエーテル化合物、アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物、及び特定の有機ルイス酸の3成分を触媒成分として使用する。

【0008】クラウンエーテル化合物は、環状のポリエーテルであって電子供与性の酸素により環全体が多座配位子となり、アルカリ金属のイオンを化合物のエーテル環の空孔内に取り込む機能を持つものであり、このような機能を持つものであれば特に限定されない。これらの化合物として、例えば、18-クラウン6、ベンゾ18-クラウン6、ベンゾ15-クラウン5、ジベンゾ18-クラウン6、ジベンゾ18-クラウン3、ジベンゾ24-クラウン8、ジベンゾ30-クラウン10、ジシクロ

ヘキサノ18-クラウン6、ジシクロヘキサノ24-クラウン8等をあげることができる。これらの中でも、18-クラウン6、ベンゾ18-クラウン6、ジベンゾ18-クラウン6、ジシクロヘキサノ18-クラウン6が好ましく用いることができる。

【0009】アルカリ金属アルコキシドは、特に限定されずに使用することができる。例えば、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等のアルコキシドをあげることができる。これらの中でも、カリウム t -ブトキシドが特に好ましく用いることができる。

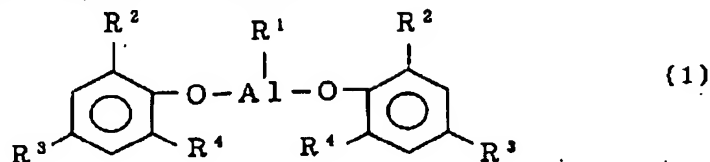
【0010】アルカリ金属水酸化物も、特に限定されずに使用することができる。例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等をあげることができる。これらの中でも、水酸化カリウムが特に好ましく用いることができる。

【0011】前記の特定の有機ルイス酸は、所謂「嵩高いルイス酸」と称されるもので、配位子を有する有機金属、好ましくはアルミニウムまたはホウ素の化合物錯体であって、該配位子によって立体障害を有する環境をアルミニウムまたはホウ素原子等の有機金属に与えられているルイス酸をいう。（なお、本明細書においては、有機ルイス酸に関する限り、「金属」を広義にとらえ、ホウ素も金属として記述する。）

前記配位子は、例えば、分岐を有していることができる鎖状又は環状のもので、 t -ブチル基、フェニル基、それらの誘導体であることができる。このような化合物としては、例えば、次の式（1）で表わされるアルキルアルミニウムビス（アルキルフェノキシド）、

【0012】

【化2】

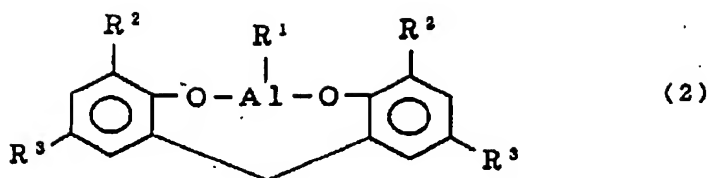


【0013】（式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して、 $\text{C}1\sim\text{C}10$ のアルキル基または水素原子を表す）、次の式（2）で表されるアルキルアルミニウムアルキレンビス

（アルキルフェノキシド）、

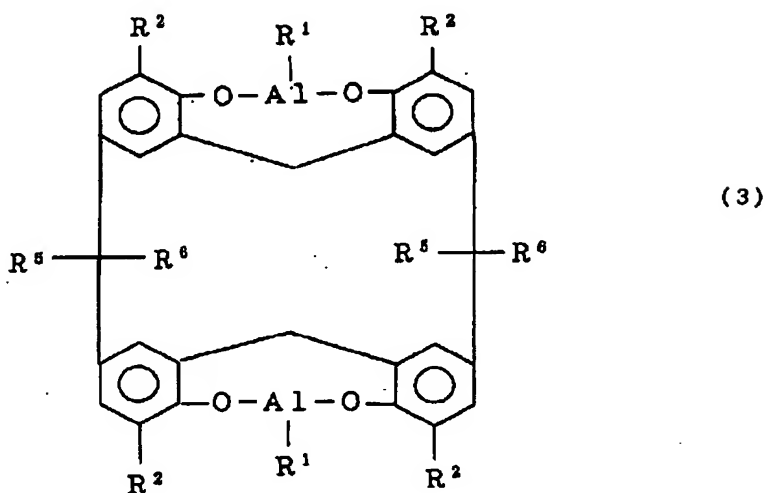
【0014】

【化3】



【0015】(式中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²、R³はそれぞれ独立して、C¹～C¹⁰のアルキル基または水素原子を表す)、次の式(3)で表

わされる化合物、
【0016】
【化4】



【0017】(式中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²、R⁵、R⁶はそれぞれ独立して、C¹～C¹⁰のアルキル基または水素原子を表す)、並びにトリフェニルアルミニウム、トリフェニルボロン、トリ(ペンタフルオロフェニル)ボロン等があげられる。

【0018】なお、このような有機ルイス酸の有機金属ではアルミニウムが最も好ましく、ホウ素はアルミニウムに比して得られるポリ(プロピレンオキシド)の重合度が若干低下する。例えば前記配位子は一般にその分子量が大きい方が(嵩高差が大きい方が)シャープな分子量分布を示す。例えば、トリ-*i*-ブチルアルミニウムを用いると、メチルアルミニウム2, 2-メチレンビス

(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)に比して分子量分布がブロードになる傾向がある。(ただし、安価である。)

これらの中でも、メチルアルミニウム2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド(CAS登録番号 56252-55-2)、メチルアルミニウム2, 2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)(CAS登録番号 194997-60-9)、並びに前記の式(3)においてR¹、R⁵及びR⁶がメチル基、R²が-*t*-ブチル基である化合物が好ましく用いることができる。

【0019】本発明の重合用触媒を用いたプロピレンオキシドの重合は、公知の他の重合用触媒を用いた場合と

同様の方法により行うことができる。たとえば、クラウンエーテル化合物を適切な溶媒に溶解し、アルカリ金属のアルコキシドを加え反応せしめる。次いで、さらに有機ルイス酸を加えて得た溶液に、必要量のプロピレンオキシドを添加し、重合せしめることができる。本発明に用いるクラウンエーテル化合物は、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物1モルに対し、1モル以上使用する。1モル未満では反応速度が低下するので好ましくない。

【0020】本発明に使用する有機ルイス酸は、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコキシド1モルに対して1モル以上使用する。1モル未満では反応が進まない。1モル以上では多いほどプロピレンオキシドの重合反応が速くなる。また、プロピレンオキシドに対する有機ルイス酸の使用量は、プロピレンオキシド1モルに対し、有機ルイス酸に含まれるアルミニウム又はホウ素等の有機金属原子を基準として好ましくは0.01～0.15モル、さらに好ましくは0.02～0.08モル、特に好ましくは0.04～0.05モルである。0.02モル未満であると、反応速度が遅くなる傾向があり、0.01モル未満では反応が進み難い場合がある。

【0021】この機作は明らかではないが、アルカリ金属イオンをクラウンエーテル化合物が包接することによ

り、重合反応がスムーズに開始するためと考えられる。したがって、アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物とプロピレンオキシドのモル比を調節することで、得られるポリ（プロピレンオキシド）の分子量を制御することができる。この重合反応に使用するアルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物とプロピレンオキシドのモル比は、目的とするポリ（プロピレンオキシド）の分子量によって適切な範囲を選べば良いが、一般的に、アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物 1 モルに対し、プロピレンオキシドが 0 モルを越え 300 モル以下、好ましくは 0 モルを越え 200 モル以下の範囲で行う。プロピレンオキシドの割合を大きくするにしたがって大きい分子量のポリ（プロピレンオキシド）を得ることができる。

【0022】本発明に使用する溶媒は、プロピレンオキシドの重合に用いられる公知のものを用いることができる。例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン系溶媒（塩化メチレン等）、ケトン類などであることができる。反応温度は一般的な温度であれば特に限定されず、従来のプロピレンオキシドの重合の場合と同様の温度範囲であることができる。ただし、0～50℃が好ましい。

【0023】また本発明の重合触媒組成物には、反応を阻害しない範囲で任意の公知の添加剤を用いることができる。本発明で得られたポリ（プロピレンオキシド）は、多種の用途に応用可能である。例えば、接着剤、ウレタン原料・樹脂原料、界面活性剤原料等として用いることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではないことを理解されたい。なお、実施例中の「部」及び「%」は重量基準によるものである。また、反応は不活性ガス下、非水雰囲気下で行った。生成物の分子量及び分子量分布 $[M_w(\text{重量平均分子量})/M_n(\text{数平均分子量})]$ は、GPC（テトラヒドロフラン用）により測定し、反応の収率は¹H-NMRの結果から算出した

【0025】実施例 1：18-クラウン-6 の 0.2 mmol を塩化メチレン 1 ml に溶かし、カリウム-*t*-ブトキシド 0.1 mmol を加え、そして濃度が 0.08 mol/l のメチルアルミニウム 2,2-メチレンビス（6-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）の塩化メチレン溶液を 5 ml（嵩高い有機ルイス酸として 0.4 mmol）を加えた。次にプロピレンオキシドを 10 mmol 加え、室温で 48 時間攪拌を続けて重合させた。この反応生成物の一部をサンプリングして¹H-NMRによりポリプロピレンオキシドの収率を求めたところ、100%であった。また、サンプリングした反応生成物に適量のメタノールを加え、それを蒸発させて、生成したポリプロピレンオキシ

ドを THF に再溶解し、テフロンフィルタで濾過後 GPC により分子量及び分子量分布を測定したところ、 $M_n = 3900$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ であった。

【0026】実施例 2：添加するプロピレンオキシドの量を 2 倍の 20 mmol とし、それ以外は実施例 1 と同一の条件と操作を行ない、プロピレンオキシドの重合反応を行った。得られたポリプロピレンオキシドの収率は 100% で、 $M_n = 7500$ 、 $M_w/M_n = 1.15$ であった。このように、カリウム-*t*-ブトキシドに対して、使用するプロピレンオキシドの量を 2 倍としたとき、得られたポリプロピレンオキシドの分子量は、狭い分布を保ったまま約 2 倍に増加した。すくなくとも分子量 7500 ぐらいまでは、ポリプロピレンオキシドの分子量を制御できることがわかる。

【0027】実施例 3：18-クラウン-6 の 0.2 mmol を塩化メチレン 5 ml に溶かし、カリウム-*t*-ブトキシド 0.1 mmol を加え、そして濃度が 1.0 mol/l のトリ-*i*-ブチルアルミニウムのヘキサン溶液を 0.4 ml ($Al(i-Bu)_3$ として 0.4 mmol) を加えた。次にプロピレンオキシドを 10 mmol 加え、室温で 48 時間攪拌を続けて重合させた。この反応生成物の一部をサンプリングして、¹H-NMR によりポリプロピレンオキシドの収率を求めたところ 100% であった。また、サンプリングした反応生成物に適量のメタノールを加えて、それを蒸発させて、生成したポリプロピレンオキシドを THF に再溶解し、テフロンフィルタで濾過後 GPC により分子量及び分子量分布を測定したところ、 $M_n = 4700$ 、 $M_w/M_n = 1.65$ であった。

【0028】実施例 4：18-クラウン-6 の 0.2 mmol を塩化メチレン 5 ml に溶かし、カリウム-*t*-ブトキシド 0.1 mmol を加え、そして濃度が 1 mol/l のトリ-*i*-ブチルアルミニウムのヘキサン溶液を 2 ml ($Al(i-Bu)_3$ として 2 mmol) を加えた。次にプロピレンオキシドを 100 mmol 加え、室温で 48 時間攪拌を続け重合させた。この反応生成物の一部をサンプリングして¹H-NMRによりポリプロピレンオキシドの収率を求めたところ、100%であった。また、サンプリングした反応生成物に適量のメタノールを加えて、それを蒸発させて、生成したポリプロピレンオキシドを THF に再溶解し、テフロンフィルタで濾過後 GPC により分子量及び分子量分布を測定したところ、 $M_n = 8100$ 、 $M_w/M_n = 2.13$ であった。

【0029】実施例 5：水酸化カリウム 2 mmol と 18-クラウン-6 の 2 mmol 及びトリ-*i*-ブチルアルミニウム ($Al(i-Bu)_3$) 4 mmol を THF に溶かし液量を 20 ml とした。すなわちカリウムイオン (K^+) の濃度を 0.1 mol/l とした。次にこの溶液を 1 ml を取り（溶液中の各成分の量は、KOH が 0.1 mmol、18-クラウン-6 が 0.1 mmol、 $Al(i-Bu)_3$ が 0.2 mmol である。）、そこに $Al(i-Bu)_3$ を 2 mmol (1 mol/l のヘキ

サン溶液として2ml)を加えた。そして塩化メチレンを10ml加えて希釈し、プロピレンオキシドを100mmol加え、室温で48時間撹拌を続け重合させた。この反応生成物の一部をサンプリングして¹H-NMRによりポリプロピレンオキシドの収率を求めたところ、100%であった。また、サンプリングした反応生成物に適量のメタノールを加えて、それを蒸発させて、生成したポリプロピレンオキシドをTHFに再溶解し、テフロンフィルタで濾過後GPCにより分子量及び分子量分布を測定したところ、 $M_n=6200$ 、 $M_w/M_n=1.83$ であった。

【0030】実施例6：水酸化カリウム2mmolと18-クラウン-6の2mmol及びトリフェニルボロン(BPh₃)5mmolを塩化メチレン5mlに溶かした。そこにプロピレンオキシドを100mmol加え、室温で48

時間撹拌を続け重合させた。この反応生成物の一部をサンプリングして¹H-NMRで収率を求めたところ、100%であった。また、サンプリングした反応生成物に適量のメタノールを加えて、それを蒸発させて、生成したポリプロピレンオキシドをTHFに再溶解し、テフロンフィルタで濾過後GPCにより分子量及び分子量分布を測定したところ、 $M_n=1600$ 、 $M_w/M_n=1.22$ であった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、ポリマーの分子量を制御でき、しかも比較的狭い分子量分布幅で末端に水酸基を有するポリ(プロピレンオキシド)を生成できる重合触媒組成物と、その重合触媒組成物を利用した製造方法が提供される。